

Improvements to optical glasses consisting of a polyallyl polymer network and application of these glasses to ophthalmic optics

Patent number: FR2674529
Publication date: 1992-10-02
Inventor: GUY MEYER; JEAN-MICHEL WIDMAIER; SAMIR DERROUGH
Applicant: ESSILOR INT (FR)
Classification:
- **international:** C08G18/42; C08G18/48; C08L31/00; G02B1/04
- **european:** C08F283/00B; C08G18/08; C08G18/42H3G; C08G18/48B; C08L31/00; C08L55/00B; C08L75/04; G02B1/04B
Application number: FR19910003776 19910328
Priority number(s): FR19910003776 19910328

Abstract of **FR2674529**

Improvements to optical glasses. The glass consists essentially of a network of polyallyl polymers and is characterised in that it comprises an interpenetrating polyurethane network, without grafting between the polymer network and the polyurethane network. Application of these glasses to ophthalmic optics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Best Available Copy

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 674 529**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **91 03776**

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 L 31/00; G 02 B 1/04/C 08 G 18/48,
18/42/(C 08 L 31/00, 75:04)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.03.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 02.10.92 Bulletin 92/40.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : **ESSILOR INTERNATIONAL**
Compagnie Générale d'Optique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Meyer Guy, Widmaier Jean-Michel et
Derrough Samir.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Regimbeau Martin Schrimpf
Warcoin Ahner.

⑤4 Perfectionnements aux verres optiques constitués d'un réseau de polymère polyallylique et application de
ces verres à l'optique ophtalmique.

⑤7 L'invention concerne des perfectionnements aux ver-
res optiques.

Le verre est essentiellement constitué par un réseau de
polymères polyallyliques et il est caractérisé en ce qu'il
comporte un réseau de polyuréthane interpénétré, sans
greffage entre le réseau de polymère et le réseau de poly-
uréthane.

Application de ces verres à l'optique ophtalmique.

FR 2 674 529 - A1



2674529

1

L'invention concerne les verres optiques organiques constitués d'un réseau obtenu par polymérisation d'un monomère polyallylique, utilisables notamment pour fabriquer des lentilles ophtalmiques.

5 Les lentilles ophtalmiques organiques sont, d'une manière générale, fabriquées en plusieurs étapes ; une première étape consiste à polymériser une composition de monomères sous la forme d'une lentille finie ou semi-finie (c'est-à-dire comportant une face dont la géométrie est définitive), les propriétés mécaniques du matériau étant ainsi fixées. Ensuite, les lentilles obtenues sont soumises à divers traitements. En
10 particulier, elles peuvent subir des étapes de coloration se pratiquant le plus souvent dans des bains à eau chargés en pigments et par chauffage de ce bain. Les lentilles peuvent également être imprégnées par un composé photochromique par diffusion et/ou sublimation de ces photochromiques dans la lentille finie.

15 Pour obtenir une vitesse de diffusion convenable, il est avantageux d'appliquer une température élevée mais une température trop élevée peut être nuisible pour le verre.

La présente invention a pour but de faciliter la diffusion d'un agent colorant ou de tout agent similaire sans agir sur la température.

20 Une solution connue pour colorer un verre organique sans agir sur la température consiste à mélanger dès le départ l'agent colorant et les matériaux qui constitueront le verre, mais cette technique, communément appliquée à des verres à base de polyméthacrylate de méthyl ("Altuglass"), n'est pas applicable à des verres organiques destinés à l'optique ophtalmique, car les différences d'épaisseur que présente le verre conduirait à des
25 dégradés de coloration.

On a découvert, selon l'invention, que la diffusion d'un agent colorant dans un verre essentiellement constitué par un réseau de polymère polyallylique, après fabrication du verre, est facilitée si l'on a incorporé au
30 verre un réseau de polyuréthane interpénétré, sans greffage entre le réseau de polymère et celui de polyuréthane.

35

2674529

2

Un verre conforme à l'invention peut être fabriqué en mélangeant le monomère polyallylique avec un précurseur polyuréthane et en polymérisant le polyuréthane avant de polymériser le monomère polyallylique de façon à obtenir deux réseaux polymères interpénétrés.

5 Comme monomère polyallylique, on utilise de préférence des monomères diallyliques, en particulier du type du diéthylène glycol bis(allylcarbonate) et du diallylcarbonate de bis phénol A.

Comme précurseur du polyuréthane, on utilise un mélange constitué d'au moins un pluriisocyanate et d'au moins un polyol, l'un au moins des
10 constituants étant bifonctionnel.

Comme pluriisocyanate, on utilise, de préférence, pour l'obtention de réseaux polymères selon l'invention un composé triisocyanate aliphatique tel que celui connu sous l'appellation DESMODUR N 100, commercialisé par BAYER.

15 Comme polyol, on utilise de préférence un polyol dont la masse moléculaire est comprise entre 400 et 4 000 g/mole. On choisira préférentiellement des composés du type polyétherdiols tel que le POPG 1020 (polyoxypropylèneglycol) de masse 2000 g/mole, des polyester diols, en particulier des polycaprolactones plus particulièrement choisis en raison
20 de leur bonne compatibilité avec les monomères allyliques. Préférentiellement, on utilise une polycaprolactone de masse moyenne 550.

On donnera ci-après des exemples de réalisation d'un verre optique conforme à l'invention.

Exemple 1.-

25 On fabrique un verre optique à partir d'un mélange ayant la composition suivante :

30	DACBA	80 %	
	PB	3 %	
	PUR	20 %	
	DBLE	2 %	K = 1,07

35

2674529

3

DACBA est un monomère diallylique constitué par le diallyl carbonate de bisphénol A et PB est le peroxyde de dibenzoyl utilisé pour amorcer la polymérisation de ce monomère ; en variante, on utilise d'autres peroxydes comme le diisopropyl peroxyde de dicarbonate ou d'autres
5 amorceurs connus.

Le pourcentage de PB est rapporté au poids total du DACBA.

PUR est un précurseur de polyuréthane constitué du POPG 1020 et du DESMODUR N 100 (On utilise un pluriisocyanate aliphatique, de préférence aux pluriisocyanates aromatiques qui seraient susceptibles
10 d'entraîner un jaunissement des verres obtenus). K est le rapport des concentrations en fonctions NCO et alcool et DBLE est le dibutyl dilaurate d'étain qui catalyse la polymérisation de ces monomères.

Le pourcentage de DBLE est rapporté au poids total du mélange.

En variante, on peut utiliser tout autre catalyseur conseillé pour la
15 préparation d'un polyuréthane.

On peut utiliser d'autres pourcentages de DACBA par rapport au PUR mais un pourcentage de PUR inférieur à environ 10 % conduit à des temps de gel trop longs et un pourcentage de PUR supérieur à environ 20 % peut donner lieu à des défauts de transparence.

20 Après homogénéisation, le mélange est versé dans un moule pour plaque qui est ensuite placé dans un bain-marie. La polymérisation conduisant au réseau polyuréthane est amorcée en premier puis, on augmente progressivement la température pour amorcer la polymérisation radicalaire du DACBA. Pour obtenir une bonne transparence, on veille à ce
25 que la plus grande majorité du POPG soit incorporée au réseau polyuréthane avant la formation des premières chaînes allyliques.

On plonge la plaque obtenue dans un bain aqueux d'un colorant marron maintenu à une température de 94°C et l'on obtient une bonne coloration homogène.

30

35

2674529

4

La même plaque, mais qui serait dépourvue du réseau polyuréthane, est incolore à cette température, alors qu'il est possible de colorer une plaque conforme à l'invention à une température de bain aussi faible que 70°C.

5 Exemple 2.-

On fabrique un verre optique à partir d'un mélange ayant la composition suivante :

10	"CR 39"	85 %
	PIP	3 %
	PUR	15 %
	DBLE	2×10^{-3}

15 Le CR 39 (marque déposée) est un monomère diallylique constitué par le diéthylèneglycol bis-(allyl-carbonate).

Le PIP est le diisopropylperoxyde de dicarbonate qui constitue l'amorceur de la polymérisation du monomère allylique.

20 Le PUR est un précurseur de polyuréthane constitué dans cet exemple d'un mélange de triisocyanotohexyl isocyanurate et de CAPA 200 (polycaprolactone de masse moyenne 550), catalysé par le DBLE.

Lorsque l'on trempe le verre obtenu dans un bain aqueux d'un colorant marron à 98°C, on obtient une coloration du verre en 3 mn.

Pour colorer le même verre mais sans le réseau polyuréthane, il faut effectuer le trempage pendant 45 mn à 98°C.

25 L'invention n'est pas limitée à ces exemples qui n'ont été décrits qu'à titre indicatif.

30

35

2674529

5

REVENDICATIONS

1. Verre optique organique, essentiellement constitué par un réseau de polymère polyallylique, caractérisé en ce qu'il comporte un réseau de polyuréthane interpénétré, sans greffage entre le réseau de polymère et le réseau de polyuréthane.
2. Verre optique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pourcentage de polyuréthane est compris entre 10% et environ 20% du poids total de la composition de verre.
3. Verre optique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le polymère polyallylique est un polymère de diallylcarbonate de bisphénol A.
4. Verre optique organique selon la revendication 3, caractérisé en ce que le réseau de polyuréthane est engendré par un précurseur polyuréthane comprenant un triisocyanate aliphatique et un poly(oxypropylène) glycol.
5. Verre optique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polymère polyallylique est un polymère de diéthylèneglycol bis(allyl-carbonate).
6. Verre optique organique selon la revendication 5, caractérisé en ce que le réseau de polyuréthane est engendré par un précurseur polyuréthane comprenant un triisocyanatohexyle isocyanurate et une polycaprolactone.
7. Verre optique selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte un colorant ou une substance photochromique qui a diffusé dans le verre après fabrication du verre.
8. Lentille ophtalmique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un verre optique selon l'une des revendications 1 à 7.

30

35

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2674529

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9103776
FA 455238

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB-A-2 131 442 (TYNDALE PLAINS-HUNTER LTD.) * page 2, ligne 48 - page 3, ligne 10 * * page 3, ligne 27 - ligne 33 * * revendications 1,6 * ---	1,4
A	FR-A-2 331 597 (PPG INDUSTRIES INC.) * page 15; exemple 1 * * page 17; exemple 4 * * revendications 1-4 * ---	1
A	EP-A-0 214 602 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD.) * page 12; exemples A,B; tableau 1 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08L C08F
Date d'achèvement de la recherche 28 NOVEMBRE 1991		Examinateur SIEMENS T.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 (03.92) (P010)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.